

## Фазовые равновесия в субсолидусе системы $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Логвинков С.М., Бражник Д.А., Скородумова О.Б., Городничева И.В.,  
Семченко Г.Д.  
НТУ “ХПИ”

Актуальность исследований фазовых равновесий в системе  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  определена устойчивой тенденцией возрастания спроса различных отраслей промышленности на изделия из силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, синтезируемых на основе соединений этой системы. В последние годы эта тенденция на мировом рынке детерминируется не только традиционным ростом потребности в наиболее массовых видах огнеупоров и керамических материалов объединяемых системой  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , но и существенным ростом спроса на изделия ответственные и специальные, в том числе и электроплавленные огнеупоры (цирконовые, бадделеито-корундовые и др), ситаллы, композиты и техническую керамику ( кордиеритовые ситаллы с катализатором кристаллизации  $\text{ZrO}_2$ , муллито-циркониевые композиты, стеатито-цирконовая керамика и др), которые объединены отдельными подсистемами и системой  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в целом. В условиях рыночной экономики товарное производство должно соответствовать тенденциям в изменениях спроса и гарантировать качество своей продукции, что требует совершенствования существующих технологий и разработки новых на основе фундаментальных знаний о фазовых изменениях и равновесных комбинациях фаз в процессе синтеза и в условиях предстоящей эксплуатации материалов.

Система Z-M-A-S (здесь и далее приняты сокращения: Z- $\text{ZrO}_2$ , M- $\text{MgO}$ , A- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S- $\text{SiO}_2$ ) исследуется более 50 лет [1]. До настоящего времени субсолидусное строение диаграммы состояния Z-M-A-S принималось по результатам исследований [2,3], в которых выполнен анализ предшествующих работ. К сожалению, эксперименты в исследовании [2] осуществлялись с обжигом образцов выше 1670 К и выполненная тетраэдрация системы отвечала высокотемпературному интервалу, а возможность установления фазовых равновесий при температурах ниже 1670 К даже не предполагалась. В [3] фактически осуществлено обобщение информации и отмечена термодинамическая возможность перестройка коннод в подсистеме Z-A-S при 1556К из-за обратимости реакции:  $3\text{A}+2\text{ZS}=\text{A}_3\text{S}_2+2\text{Z}$ , осуществляющейся с объемными изменениями +11,8%, но эта реакция не нашла своего отражения в изменении характера субсолидусного строения системы Z-M-A-S. В более поздние учебные пособия и справочные издания [4,5] были включены неполные и неадекватные сведения о фазовых равновесиях в субсолидусной области системы Z-M-A-S, так как после работ [6,7] и ряда исследований научной школы А.С. Бережного [8-16] установлена перестройка коннод в системе M-A-S из-за протекания твердофазных обратимых реакций. Отмеченные обстоятельства потребовали пересмотра и корректировки субсолидусного строения системы

Z-M-A-S с учетом современных сведений о триангуляции и фазовых изменениях в трехкомпонентных подсистемах.

В настоящее время о соединениях системы Z-M-A-S накоплены достаточно достоверные термодинамические данные, в т.ч. по тройным оксидным соединениям – сапфиру и кордиериту [16], а также по изменениям составов твердых растворов при разных температурах в подсистеме M-A-S [16]. Исследования были начаты с термодинамических расчетов для установления фазовых взаимоотношений в системе Z-M-A-S [17], которые и приняты за основу корректировки ее субсолидусного строения.

Цель исследований заключалась в определении всех комбинаций сосуществующих фаз, выполнении тетраэдрации концентрационного тетраэдра системы Z-M-A-S в соответствии с фазовыми равновесиями в различных температурных интервалах и установлении геометро-топологических и статистических характеристик субсолидусного строения исследуемой системы.

Исходными данными для исследований учтено наличие в системе Z-M-A-S шести бинарных и четырех тройных подсистем, включающих 4 простых оксида (Z, M, A, S), 5 бинарных оксидов (ZS-циркон, MA- шпинель, MS- клиноэнстатит, M<sub>2</sub>S- форстерит, A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>- муллит) и два тройных оксида (M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub> – кордиерит, M<sub>4</sub>A<sub>4</sub>S<sub>2</sub> – сапфирин). По твердым растворам учитывались лишь сведения о взаимосвязи составов твердых растворов с температурой в системе M-A-S [16]. В качестве геометро-топологических и статистических характеристик системы Z-M-A-S в косоугольных координатах рассчитывали длины коннод между сосуществующими фазами (L,%); путем решения определителя четвертого порядка вычисляли объемы элементарных тетраэдров (V,%); определяли степень асимметрии элементарных тетраэдров ( $L_{\max}/L_{\min}$ ); рассчитывали суммарный относительный объем ( $V_i, \%$ ), в котором присутствует искомая i-тая фаза и вероятность существования фаз ( $W_i = V_i / (V_o \cdot n)$ , где  $V_o$  – объем концентрационного тетраэдра системы Z-M-A-S, n – количество компонентов в системе). При расчетах использовали методики [3, 18] и рекомендованные там же размерности геометро-топологических характеристик.

Термодинамические исследования [17] с учетом современных сведений о фазовых равновесиях в трехкомпонентных подсистемах системы Z-M-A-S указывают, что субсолидусное строение изменяется в четырех температурных интервалах: до 1200 К, 1200-1615 К, 1615-1659 К и 1659- 1733 К. Верхний температурный предел всего на 5 К меньше температуры начала инконгруэнтного плавления кордиерита (1738 К) и не имело практического смысла рассматривать тетраэдрацию системы Z-M-A-S для столь узкого интервала температур. Для каждого из четырёх температурных интервалов субсолидусное строение системы Z-M-A-S характеризуется наличием 3 “внутренних” коннод, проходящих в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра и разбивающих систему во всех интервалах на одиннадцать элементарных тетраэдров (рис. 1а, 2а, 3а, 4а). Геометро-топологические и статистические характеристики субсолидусного строения системы Z-M-A-S сведены в таблицы 1-12. Топологические графы,

устанавливающие взаимосвязь элементарных тетраэдров исследуемой системы, представлены на рис. 1б, 2б, 3б, 4б. Как видно из топологических графов в системе имеется по 13 трехфазных стабильно сосуществующих комбинаций фаз (ребра графов на рис. 1б, 2б, 3б, 4б), что непосредственно не следует из четырех составляющих ее трехкомпонентных подсистем, которые легко найти в табл. 5-8. Все графы плоские, без ложных пересечений ребер. Проверка числа ребер ( $R$ ) графов по формуле Эйлера [18]:  $R = (\sum n_i \cdot z_i) / 2$ , где  $n_i = 1, 2, 3, 4, \dots$  - числовые коэффициенты, соответствующие степеням вершин графа;  $z_i$  - количество вершин графа степени  $i$ , определяемой количеством ребер у соответствующей вершины, - приводит к тождествам (соответственно рис. 1б, 2б, 3б, 4б):  $(1 \cdot 1 + 2 \cdot 5 + 3 \cdot 5) / 2 = 13$ ;  $(1 \cdot 1 + 2 \cdot 5 + 3 \cdot 5) / 2 = 13$ ;  $(1 \cdot 1 + 2 \cdot 5 + 3 \cdot 5) / 2 = 13$ ;  $(1 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 6) / 2 = 13$ . Графы системы не имеют вершин со степенью 4, что свидетельствует об отсутствии вставных элементарных тетраэдров, у которых ни одна из граней не принадлежит граням концентрационного тетраэдра системы Z-M-A-S. Для графов рис. 1б, 2б, 3б отмечается по одной “висячей” вершине, а для рис. 4б – две, что указывает на выход трех из четырех граней соответствующих элементарных тетраэдров на поверхность концентрационного тетраэдра системы Z-M-A-S.

Циркон (ZS) до 1200 К сосуществует со шпинелью, сапфирином и кордиеритом, соответственно, задает все три внутренние конноды и детерминирует субсолидусное строение системы из-за возможности установления максимального количества фазовых равновесий при низких температурах (табл. 1, рис. 1). С повышением температуры уменьшается количество сосуществующих с ним фаз, циркон перестает давать термодинамически равновесные комбинации с твердыми растворами на основе шпинели ( $M_4A_5$ ) и сапфирина ( $M_4A_5S_2$ ) за счет более термодинамически предпочтительной комбинации диоксид циркония – кордиеритовый твердый раствор ( $Z-M_4A_5S_{10}$ ) [17]. В высокотемпературных интервалах от 1615 до 1733 К максимальная вероятность существования отмечается у диоксида циркония (табл. 10-12), в отличие от шпинели в низкотемпературном интервале до 1200 К (табл. 9). Однако, шпинельные твердые растворы имеют достаточно высокую вероятность существования – после Z,  $M_2S$  и кордиеритовых твердых растворов состава  $M_4A_5S_{10}$  до 1659 К (табл. 10-11) и состава  $M_7A_9S_{15}$  от 1659 до 1733 К (табл. 12). Минимальная вероятность существования характерна для муллита и его твердых растворов состава  $A_{11}S_6$  до 1659 К (табл. 9-11), а в интервале 1659 – 1733 К – для корунда (табл. 12). Максимальный объем в низкотемпературной области имеет элементарный тетраэдр M-MA- $M_2S$ -Z (табл. 5), а выше 1200 К – фактически этот же тетраэдр, но увеличивший объем за счет возможности образования шпинельных твердых растворов состава  $M_4A_5$  (табл. 6-8). Минимальный объем элементарного тетраэдра до 1200 К отмечается у тетраэдра “кордиерит – корунд – муллит – циркон” (табл. 5), его объем остается минимальным, но немного увеличивается за счет образования кордиеритовых твердых растворов состава  $M_4A_5S_{10}$  в интервале 1200 – 1615 К (табл. 6). Выше 1615 К отмеченный элементарный тетраэдр перестает существовать и минимальным объемом характеризуется тетраэдр № 10 при 1615 –

1659 К (табл. 7) и №3 (табл. 8). Следует также отметить, что некоторые из элементарных тетраэдров с относительно небольшим объемом имеют достаточно высокую степень асимметрии ( № 6,5 табл. 5; №3,2 табл. 6; 3,2,5 табл. 7; № 2,3,6,5 табл. 8), что требует высокой точности дозировки исходных компонентов при синтезе материалов с прогнозированием их фазового состава в концентрационной области соответствующих тетраэдров. Обратим внимание и на то, что огнеупорные фазы (в высокотемпературной тетраэдрации при 1659 – 1733 К, рис. 4) слагают лишь два элементарных тетраэдра М -  $M_4A_5$  -  $M_2S$  - Z и  $M_4A_5$  - A -  $A_{11}S_6$  - Z. Причем, только первый тетраэдр имеет значительный объем, а второй из указанных тетраэдров не отличается существенным объемом, имеет высокую асимметрию и организуется путем реакционного формирования фазового состава. Из концентрационных областей, которые не подвержены реакционным преобразованиям фазового состава, следует указать (наряду с выше отмеченной концентрационной областью тетраэдра М- $M_4A_5$ - $M_2S$ -Z) еще и области, ограниченные тетраэдрами  $MS$ - $M_7A_9S_{15}$ -S-ZS и  $A_{11}S_6$ - $M_7A_9S_{15}$ -S-ZS (рис. 4). Возможность фазовых равновесий циркона с клиноэнстатитом и циркона с муллитовым твердым раствором в совокупности с кремнеземом и кордиеритовым твердым раствором (в соответствии с отмеченными последними двумя тетраэдрами) позволяет совершенствовать и модифицировать фазовый состав технической керамики электротехнического назначения.

Результаты исследований по фазовым равновесиям в субсолидусной области системы Z-M-A-S указывают на изменчивость комбинаций сосуществующих фаз в зависимости от температуры и позволяют осуществлять целевое прогнозирование фазового состава материалов этой системы как на стадии их синтеза, так и в условиях предстоящей эксплуатации.

### Библиографический список

1. Herold P.G., Smothers W.I. Solid state equilibrium relations in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // j. Amer. Cer. Soc., 1954, 37, №8.-P. 351-354.
2. Кордюк Р.А., Гулько Н.В. К вопросу о тетраэдрации системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // ДАН СССР, "Химическая технология", 1964, т.154, №5.-С.1183-1184.
3. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов.- Киев: Наукова думка, 1970.-544 с.
4. Стрелов К.К., Кашеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996.- 608 с.
5. Ondik H.M., McMurdie. Phase diagrams for zirconium + Zirconia Systems.- The American Ceramic Society, 1998.-525 p.
6. Smart R.M., Glasser F.P. Phase relations of cordierite and sapphirine in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // j. Mater. Sci., 1976, v.11, №8.- P. 1459-1464.
7. Smart R.M., Glasser F.P. The subsolidus phase equilibria and melting temperatures of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  compositions// Inter. J. Ceram., 1981, v.7, №3.- P. 90-97.
8. Зобина Л.Д., Семченко Г.Д., Белик Я.Г. О возможности повышения температуры службы материалов на основе кордиерита// Огнеупоры, 1982, №8.- С.57-60.
9. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. - Киев: Наукова думка, 1988.- 193 с.
10. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. Перестройка коннод диаграммы состояния системы  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и ее технологические перспективы// Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №11.- С.4-8.
11. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. Изменение фазового состава корундомуллитокордиеритовых огнеупоров при термообработке// Огнеупоры и техническая керамика, 1997, №10.-С. 15-20.
12. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. О механизмах твердофазных обратимых химических реакций в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Огнеупоры и техническая керамика, 1998, №8.-С 29-34.
13. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. Сопряженные процессы в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава// Огнеупоры и техническая керамика, 1999, №4.-С 6-13.
14. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Колесниченко Л.П., Руденко Л.В. Термогравиметрические исследования твердофазных реакций в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и их анализ с позиции теории графов// Огнеупоры и техническая керамика, 2001, №3.-С 2-7.
15. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Толстой В.С., Вернигора К.П., Саруа Е.С. Влияние периодических реакций в системе

- MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> на фазовый состав и свойства кордиеритсодержащих материалов// Огнеупоры и техническая керамика, 2001, №6.-С 16-22.
- 16.Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>//Огнеупоры и техническая керамика, 2001, №12.-С 9-15.
- 17.Логвинков С.М., Скородумова О.Б., Бражник Д.А., Городничева И.В., Семченко Г.Д. Термодинамический анализ твердофазных реакций в системе ZrO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. //Огнеупоры и техническая керамика , 2004, №6.- С. (Находится в редакции).
- 18.Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.- Киев: Учебн. метод. каб. по высшему образованию, 1992.- 172 с.

## Реферат

Выполнена тетраэдрация системы  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с учетом фазовых равновесий в четырех температурных интервалах. В субсолидусном строении исследуемой системы учтены современные сведения по возможности перестройки коннод в трехкомпонентных ее подсистемах и в самой системе из-за обратимости отдельных твердофазных реакций. Представлены и проанализированы геометро-топологические и статистические характеристики субсолидусного строения исследуемой системы для каждого из четырех температурных интервалов. Указаны перспективные концентрационные области для разработки огнеупоров и технической керамики, а также особенности технологических мероприятий по прогнозированию фазового состава материалов в отмеченных областях.